

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-324685

(43)Date of publication of application : 13.11.1992

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 03-094292

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1991

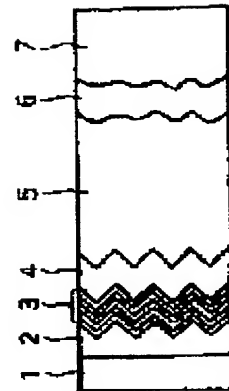
(72)Inventor :  
NOGUCHI SHIGERU  
IWATA HIROSHI  
SANO KEIICHI

## (54) PHOTOVOLTAIC DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a photovoltaic device which can prevent the occurrence of characteristic deterioration which has occurred in the photovoltaic device formed on a substrate having a recessing and projecting shape due to a decline in the open voltage of the device caused by the unevenness in the film thickness of a conductive semiconductor layer having an extremely thin film thickness in the recessing and projecting section of the substrate.

**CONSTITUTION:** Either one of a conductive semiconductor layer 3 and semiconductor layer 4 for buffer of this photovoltaic device formed on a substrate 1 having a recessing and projecting shape is formed to have a superlattice structure which can represent a quantum effect.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

#### [Problems to be Solved by the Invention]

However, this texture structure configuration provided for the transparent electrode is effective for an optical confinement effect, but then it is difficult to form a uniform thin film of a p-type conductive semiconductor layer of an optical electromotive force device consisting of a thin film semiconductor on the surface having such a texture structure configuration because the p-type conductive semiconductor layer is generally composed of a thin film of about 100 Å, and therefore film thickness irregularity is produced

#### [0010]

Figure 5 shows a state of film formation in the case where a layer of amorphous silicon (53) is formed on a substrate (52) provided with a transparent electrode (51) having a texture structure configuration by high-frequency plasma CVD of parallel plate electrode type as an example for illustrating this difficulty.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-324685

(43) 公開日 平成4年(1992)11月13日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04		7376-4M	H 0 1 L 31/04	B

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-94292

(22) 出願日 平成3年(1991)4月24日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72) 発明者 能口 繁

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 岩多 浩志

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 佐野 景一

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

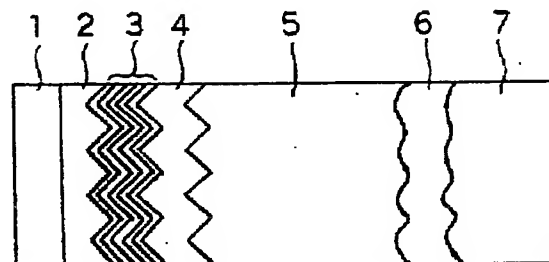
(74) 代理人 弁理士 西野 卓嗣

(54) 【発明の名称】 光起電力装置

(57) 【要約】

【目的】 凹凸形状を備えた基板上に形成された光起電力装置では、一般に導電性半導体層が極めて薄い膜厚であることから、その凹凸形状部にはその層が均一に形成できず、光起電力装置の開放電圧を低下させるという問題が発生する。本発明は、このような特性低下を防止する光起電力装置を提供する。

【構成】 凹凸形状を備えた基板(1)上に形成される光起電力装置の内、導電性半導体層(3)とバッファ用半導体層(4)のいずれか或るいは一方を量子効果を呈する超格子構造とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凹凸形状を備えた透明電極を有する基板上に形成された導電性半導体層及びまたはバッファ用半導体層が2種類の相異なる光学的禁止帯幅を有する半導体薄膜による超格子構造からなるとともに、その光学的禁止帯幅の小さい前記半導体薄膜の膜厚が、前記凹凸形状の表面上で局所的に変化していることを特徴とする光起電力装置。

【請求項2】 表面に凹凸形状を備えた基板上に形成された導電性半導体層及びまたはバッファ用半導体層が2種類の相異なる光学的禁止帯幅を有する半導体薄膜による超格子構造からなるとともに、その光学的禁止帯幅の小さい前記半導体薄膜の膜厚が、前記凹凸形状の表面上で局所的に変化していることを特徴とする光起電力装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面に凹凸形状を備えた基板上に形成された半導体薄膜を使用する光起電力装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、非晶質半導体や多結晶半導体などの薄膜半導体を使用した光起電力装置の開発が活発に進められている。特にこの非晶質半導体は、結晶系の半導体と比較して大面積での形成が行い易く、又物性面でも光に対する感度が大きいことなどが広く利用されている。

【0003】図4は、非晶質シリコンを使用した従来の非晶質半導体による光起電力装置の素子構造図である。図中の(41)は透光性の絶縁基板、(42)は透明導電膜からなる透明電極で、この膜の表面には凹凸形状が備えられている。(43)はp型の導電性半導体層、(44)は真性の非晶質シリコンからなるバッファ層、(45)は真性の非晶質半導体層、(46)はn型の導電性半導体層、(47)は金属膜からなる裏面電極である。

【0004】この構造のうち、透明電極(42)に凹凸形状を備える理由は、絶縁基板(41)側から入射した光をこの凹凸によって散乱させ真性非晶質半導体層(45)を通過する光路長を長くすることにより、外部への光の放出を減少させるため、特に長波長光の吸収に有効である。

【0005】この機能を有効に作用させるために、この凹凸形状として、通常1000Å～5000Å程度の高さの凹凸が施されており、一般にこの効果は光閉じ込め効果と称されている。以下でも前述した意味においてこの用語を使用するものとする。

【0006】又、p型の導電性半導体層(43)と真性非晶質半導体層(45)との間に介在されているバッファ層(44)は、このp型の導電性半導体層(43)から真性非晶質半導体層(45)への、該導電性半導体層(43)に含有する導電型決定不純物の拡散を防止するとともに、これら半導体間

でのキャリア再結合の低減を図るためのものである。

【0007】これら構造はいずれも光起電力装置の光電変換効率を向上させるために有効に寄与する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】然し乍ら、透明電極に具備せしめられたこの凹凸形状は、光閉じ込め効果に対しては有効であるものの、その半面、薄膜半導体からなる光起電力装置のp型の導電性半導体層は、通常100Åオーダの薄膜を構成材料としているものであることから、このような凹凸形状を有する表面に均一な薄膜を形成することは困難で、膜厚のムラが発生する。

【0009】特に、非晶質シリコンで代表される非晶質半導体は、熱CVD法などのような表面反応のみによる形成法でない、プラズマCVD法やスパッタ法、さらには電子ビーム蒸着法などによって形成されることから特に困難である。

【0010】図5は、この困難さを説明する一例として、凹凸形状を有する透明電極(51)を備えた基板(52)上に、平行平板電極型の高周波プラズマCVD法によって非晶質シリコン(53)を形成した場合の膜形成状態を示している。

二つの放電電極(54)(55)は互いに平行となるように配置され、その一方の放電電極(54)にこの基板(52)が設置されている。このプラズマCVD法によって形成される膜は、通常その放電電極(54)に対して垂直となるような方向に向かって成長する。ところが、その基板の表面に凹凸形状が具備されている場合にあっては、この表面の垂直方向と、その放電電極に対して垂直方向とは異なることとなることから、その膜の形成速度は、その表面の傾きによって変化してしまう。

【0011】一般にこの凹凸形状の表面と、この放電電極(54)の表面の垂線とがなす角度( $\alpha$ )が小さくなる程、その凹凸形状の表面の垂直方向の膜成長速度は遅くなる。即ち、その角度が90度に近づく程、膜成長速度が速くなる。

【0012】通常、プラズマCVD法による膜形成では、表面段差に対する膜のカバーの程度は良好であると言われるものの、150Å以下の極薄い膜では不十分な状態である。電子顕微鏡による測定によれば、 $\alpha=45$ 度では、 $\alpha=90$ 度の場合と比較して、その膜厚は7割程度しかないことが判っている。

【0013】従来例の光起電力装置(図4)の場合、斯様な膜厚のムラによる影響は、この装置の半導体接合を構成する導電性半導体層(43)(46)及びバッファ層(44)について顕著に現れる。何故なら、これらは、通常膜厚が100Å程度に過ぎず、前記凹凸形状の1000～5000Åと比較して極めて薄いものであるからである。

【0014】特に、前述した従来例光起電力装置の場合では、膜厚が薄く、且つその凹凸形状を有する表面に直接被着形成されるp型の導電性半導体層(43)において、特にその膜厚のムラが発生し易い。

【0015】このため、光起電力装置では、従来開放電圧の低下という特性不良が生じる。この問題については、例えば Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, 1990 p. 261~264に記載されている。尤も、これを補償する目的で、このp型の導電性半導体層(43)の膜厚を厚く形成したとしても このp型の導電性半導体層(43)による光の吸収が増加してしまい短絡電流の低下が生じることとなり、根本的な解決にならない。

【0016】そこで、本発明光起電力装置は、斯様な凹凸形状を有する場合の不都合を解消し得る光起電力装置を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明光起電力装置の特徴とするところは、表面に凹凸形状を備えた基板上、又は、表面に凹凸形状を備えた透明電極を有する基板上に形成された導電性半導体層及びまたはバッファ用半導体層が2種類の相異なる光学的禁止帯幅を有する半導体薄膜による超格子構造からなるとともに、その光学的禁止帯幅の小さい前記半導体薄膜の膜厚が、前記凹凸形状の表面上で局所的に変化していることを特徴としたことにある。

【0018】

【作用】本発明では、超格子構造を使用したことによる量子効果を利用するとともに、その製造方法としては、前述した凹凸形状による膜厚ムラの発生を利用する。

【0019】この超格子構造とは、光学的禁止帯幅が異なる2種の半導体を薄膜の状態と周期的に重畳形成された積層体の構造をいう。この様な積層体にあつては、その光学的禁止帯幅の大きな半導体に挟まれた、該光学的禁止帯幅の小さな半導体の膜厚が100Å程度以下と薄くなると、一般に量子効果を呈することが確認されている。通常、この光学的禁止帯幅の小さい方の半導体を井戸層と称している。

【0020】この量子効果とは、その光学的禁止帯幅が異なる半導体を周期的に重畳形成されたことにより、電子及び正孔が、井戸層の光学的禁止帯幅の狭い部分に閉じ込められ、実質的にこの積層体としての光学的禁止帯幅が変化する現象で、特に、その井戸層の膜厚が薄くなるほどその積層体としての光学的禁止帯幅が大きくなるという特徴を有している。斯る技術的事項は、Japanese Journal of Applied Physics Vol. 26 No. 1, January, 1987, pp. 28~32に詳細に記載されている。

【0021】一方、その凹凸形状を具備した基板上に、斯様な超格子構造を有する積層体を形成すると、前記角度 $\alpha$ の小さい部分、即ち表面の傾きが急峻な部分では、前述したように各層の膜厚が薄くなることから、この部分では局所的に量子効果による光学的禁止帯幅の増加が顕著に起こる。

【0022】これに対して、角度 $\alpha$ が90度に近くなると、形成される膜厚は、平坦な表面に形成されるのと同程度となることから、量子効果による光学的禁止帯幅の増加の程度は、その角度 $\alpha$ の小さい部分に比べて少なくなる。

【0023】即ち、その表面の傾きが急峻な部分については、この超格子構造による積層体を使用しなかったならば斯る部分での膜厚の薄さから局所的な開放電圧の低下が発生するが、本発明による超格子構造によるとその膜厚の薄さに基づく量子効果の作用により光学的禁止帯幅の増加が生じ、光起電力装置としての開放電圧の増加が成し得ることとなる。この光学的禁止帯幅の増加が光起電力装置の開放電圧の増加として働く理由としては、この増加によりこの光起電力装置内で発生した光キャリア、特に電子の再結合等による損失を軽減することとなるためと考えられている。

【0024】一方、その表面の傾きが急峻でない部分では、平坦な表面に膜が形成されるのと同程度の膜厚が得られることから、従来の平坦な基板上に形成した場合の光学的禁止帯幅しか得られないこととなる。

【0025】従って、表面の傾きのよって変動する光学的禁止帯幅が、その量子効果の局所的な発生の程度の差によって制御し得ることとなる。尚、この様な作用については、前記井戸層の膜厚が、その凹凸形状に沿って局所的に変化しておればよい。

【0026】

【実施例】図1は、本発明光起電力装置の第1の実施例の素子構造断面図である。同図の(1)は、ガラス、石英などからなる透明絶縁性の基板、(2)はその表面にヘイズ率20%の凹凸形状を備えた酸化錫、酸化インジウムなどからなる透明電極、(3)は本発明の特徴である超格子構造を有するp型の導電性半導体層、(4)は非晶質シリコンカーバイドからなるバッファ用半導体層、(5)は非晶質シリコンからなる真性の半導体層、(6)はn型の導電性半導体層、(7)はアルミニウムやチタン、あるいはクロムなどからなる裏面電極である。

【0027】p型の導電性半導体層(3)以外は従来周知のものである。このp型の導電性半導体層(3)は、カーバイドを含有した非晶質シリコンp1と、それを含有しない非晶質シリコンp2との2つの半導体層を交互に積層した超格子構造からなるとともに、これら半導体層はいずれもがp型半導体層と成るようにボロンが添加されている。この2つの半導体層p1、p2の形成条件及び光学的禁止帯幅については、表1に示す。但し、同表の光学的禁止帯幅は、平坦な基板上に形成した場合の値を示し、いずれも単一の層の状態で測定したものである。

【0028】

【表1】

層名	ガス流量 (sccm)	RFパワー (W)	反応圧力 (Torr)	E <sub>g</sub> (eV)
p 1	SiH <sub>4</sub> : 10 CH <sub>4</sub> : 30 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 0.05	20	0.1	2.2
p 2	SiH <sub>4</sub> : 10 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 0.01	10	0.02	1.8
p 3	SiH <sub>4</sub> : 10 CH <sub>4</sub> : 20 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 0.05	20	0.05	2.0
b 1	SiH <sub>4</sub> : 10 CH <sub>4</sub> : 30	20	0.1	2.2
b 2	SiH <sub>4</sub> : 10	10	0.02	1.8
b 3	SiH <sub>4</sub> : 10 CH <sub>4</sub> : 20	20	0.05	2.0
i	SiH <sub>4</sub> : 50	5	0.1	1.75
n	SiH <sub>4</sub> : 10 PH <sub>3</sub> : 0.01	10	0.02	1.8

E<sub>g</sub>とは光学的禁止帯幅の意味する。

【0029】また、同表には、以下の説明で使用する半導体層の形成条件等についても同時に示している。

【0030】実施例で使用する超格子構造は、表1に示されたp1及びp2をそれぞれ20Åの膜厚に保った状態で交互に5層（基板側からp1, p2, p1, p2, p1）を積層形成したもので、この積層体自体の平坦な基板上に形成した場合の光学的禁止帯幅は、2.0 eVである。

【0031】因みに、この積層体が凹凸形状の部分で生じる薄膜状態となった場合を想定して、各層の膜厚が14Åと薄くした場合での積層体について評価した結果、その光学的禁止帯幅は、先の2.0 eVよりも大きく2.1 eVの値が得られた。

【0032】その他の層の膜厚は、バッファ層(4)が1\*

\*00Å、真性の半導体層(5)が4000Å、n型の半導体層(6)が300Åで、それぞれ表1に示すb3, iそしてn層の条件で形成した。

【0033】本例の光起電力装置の光起電力特性を表2に示す。同表には、比較のために、超格子構造によらない導電性半導体層を使用したことのみを異にする光起電力装置の特性についても示している。この従来の光起電力装置では、p型の導電性半導体層を表1に示すp3の層(100Å)を1層だけを使用するとともに、さらに光学的禁止帯幅が本例の積層体と同じ値、即ち2.0 eVとなるように形成した。

【0034】

【表2】

	開放電圧	短絡電流	曲率因子	変換効率
実施例	0.89 (V)	17.5 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.72	11.2 (%)
従来例	0.85 (V)	17.5 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.71	10.6 (%)

【0035】表2から明らかなように、本例の場合の方が、開放電圧の点で著しく向上しており、超格子構造の効果が十分現れていることが判る。

【0036】又、本発明者による実験によれば、平坦な透明電極上に実施例における超格子構造からなる導電性半導体層を備えた光起電力装置と、その超格子構造を備えたこの導電性半導体層と同一の光学的禁止帯幅の値を有した単一の層からなる導電性半導体層を使用した従来例光起電力装置との特性をも比較したが、その差は殆どなく、本発明の効果が凹凸形状を具備した基板によってのみ十分な効果を呈するものであることが判った。

【0037】次に、第2の実施例光起電力装置を図2に沿って説明する。同図の符号は、図1と共通する部分には同符号を付している。本例と第1の実施例との差異は、導電性半導体層(23)として、表1のp3の一層

(150Å)を使用し超格子構造としていないのに対し、バッファ用半導体層(24)を、表1のb1及びb2をそれぞれ20Åの膜厚を保った状態で交互に5層（基板側からb1, b2, b1, b2, b1）積層形成した超格子構造としていることにある。

【0038】本例光起電力装置の光起電力特性を表3に示す。同表には比較のために、バッファ用半導体層を超格子構造としない単層を使用した場合の特性についても示している。この単層としては、表1に記載のb3層(100Å)を使用した。尚、このb3層の光学的禁止帯幅は、平坦な基板上に形成した場合の超格子構造を備えたバッファ用半導体層(24)と同一の値となるように設計している。

【0039】

【表3】

	開放電圧	短絡電流	曲率因子	変換効率
実施例	0.90 (V)	16.8 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.72	10.9 (%)
従来例	0.88 (V)	16.8 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.72	10.6 (%)



【0040】表3によれば、本例光起電力装置の特性は、第1の実施例と同様に開放電圧の向上が確認できる。

【0041】次に、本発明光起電力装置の第3の実施例を図3に示す。本例は、導電性半導体層(3)とバッファ用半導体層(24)のいずれについても超格子構造を採用したものである。これら特徴となる2層の形成条件は、第1及び第2の実施例のそれと同様にしている。

【0042】本例の光起電力特性を表4に示す。同表か\*

	開放電圧	短絡電流	効率因子	変換効率
実施例	0.90 (V)	17.5 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.72	11.3 (%)

【0044】また、本発明で使用する超格子構造では、井戸層となる半導体薄膜が、その凹凸形状の表面で局所的に膜厚が変化することによって有効に特性の向上が図れる。なぜなら、この井戸層である光学的禁止帯幅の小さな半導体薄膜が、その凹凸形状に起因して薄い膜が形成されることによって量子効果が顕著に現れることになるからである。

【0045】また、実施例では、超格子構造を構成する半導体層として、カーバイドを含有した非晶質シリコンとそれを含有しない非晶質シリコンを使用して形成したが、これに限られず、例えば非晶質シリコンゲルマニウムや非晶質シリコンナイトライドなどの光学的禁止帯幅の異なるものとを組み合わせることによって、種々の超格子構造を形成することができる。

【0046】基板に備える凹凸形状は、前述したいずれの実施例でも透明電極が有する凹凸形状を利用して形成していたが、本発明で利用する凹凸形状を備えた基板はこれに限られるものではない。例えば、石英やガラス、セラミックス等の基板自体の表面を凹凸形状としたものを使用してもよい。この場合、この凹凸形状の製作方法としては、物理的な研磨あるいは化学的なエッチングで行えばよい。

【0047】

【発明の効果】本発明光起電力装置によれば、開放電圧

\*ら判るように表2に示した第1の実施例の場合と比較して開放電圧が高く、一方表3に示した第2の実施例と比較して短絡電流の増加が確認できる。これは、第1の実施例では、バッファ用半導体層の膜厚にムラが生じ、これの影響により開放電圧の低下が生じたためと考えられる。

【0043】

【表4】

等の向上に基づく良好な光起電力特性が得られる。

【0048】また、本発明では超格子構造を形成するための薄膜形成が、基板の凹凸形状を利用するものであることから、再現性のよい素子形成が可能である。

【0049】さらに、本発明の構造によればその凹凸形状とする方法が、基板自体によるもの、或るいは基板上に形成された透明電極等によって具備せしめるものであってもよいことから、素子設計にあってはその自由度が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明光起電力装置の第1の実施例を説明する素子構造断面図である。

【図2】前記光起電力装置の第2の実施例を説明する素子構造断面図である。

【図3】前記光起電力装置の第3の実施例を説明する素子構造断面図である。

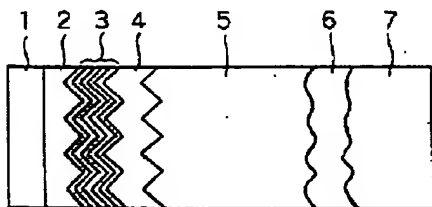
【図4】従来の光起電力装置の素子構造断面図である。

【図5】凹凸形状を有する基板上に非晶質シリコンを形成した場合の膜形成状態を示す模式断面図である。

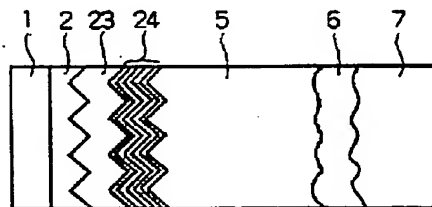
【符号の説明】

- 1—基板
- 3—導電性半導体層
- 4—バッファ用半導体層
- 5—真性の半導体層

【図1】



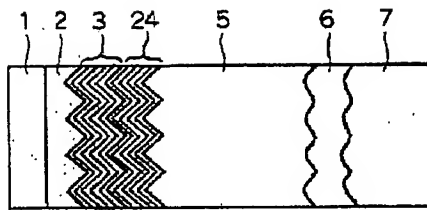
【図2】



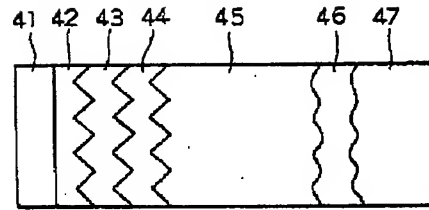
(6)

特開平4-324685

【図3】



【図4】



【図5】

